

PCT

ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL

Oficina Internacional

SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)



(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : C01B 37/02, 39/48, B01J 29/04, 29/70, 29/89		A1	(11) Número de publicación internacional: WO 97/19021
			(43) Fecha de publicación internacional: 29 de Mayo de 1997 (29.05.97)
(21) Solicitud internacional: PCT/ES96/00218		Científicas, Avenida de los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). CORMA CAMOS, Avelino [ES/ES]; Universidad Politécnica, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).	
(22) Fecha de la presentación internacional: 19 de Noviembre de 1996 (19.11.96)		(74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior Investigaciones Científicas, Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).	
(30) Datos relativos a la prioridad: P 9502306 23 de Noviembre de 1995 (23.11.95) ES		(81) Estados designados: US, Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).		Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i>	
(72) Inventores; e			
(75) Inventores/solicitantes (sólo US): DIAZ CABANAS, M ^o José [ES/ES]; Universidad Politécnica, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). CAMBIOR FERNANDEZ, Miguel Angel [ES/ES]; Universidad Politécnica, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). CORELL MARTIRES, Catalina [ES/ES]; Universidad Politécnica, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones			
(54) Title: ZEOLITE ITQ-1			
(54) Título: ZEOLITA ITQ-1			
(57) Abstract			
<p>The present invention relates to a microporous crystalline material of zeolitic nature, called ITQ-1A, to the process for its preparation and its use in processes of separation and transformation of organic compounds. In the roasted and anhydrous stage, the chemical composition of the material corresponds to the empirical formula: $x(M_{1/n}XO_2):yYO_2:SiO_2$, wherein x has a value smaller than 0.02 and may equal 0; y has a value smaller than 0.04 and may equal 0; m is H⁺ or an inorganic cation with the charge +n; X is a chemical element with an oxidation status +3 (Al, Ga, B, Cr) and Y is a chemical element with an oxidation status +4 (Ti, Ge, V). When x = 0 and y = 0, the material may be described as a new polymorphic form of microporous silica. The material of this invention is characterized also by its X ray diffraction pattern. The process for the preparation of said zeolite is characterized by the use of one or a plurality of organic additives in a reaction mixture which is crystallized through heating.</p>			
(57) Resumen			
<p>La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica denominado ITQ-1A, al procedimiento de su preparación y a su utilización en procesos de separación y transformación de compuestos orgánicos. En el estado calcinado y anhídrico, la composición química del material corresponde a la fórmula empírica: $x(M_{1/n}XO_2):yYO_2:SiO_2$ donde x posee un valor inferior a 0,02 pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, pudiendo ser igual a cero; M es H⁺ o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico de estado de oxidación +3 (Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (Ti, Ge, V). Cuando x = 0 e y = 0 el material puede describirse como una nueva forma polimórfica de la sílice de carácter microporoso. El material de esta invención se caracteriza también por su patrón de difracción de rayos X. El proceso de preparación se caracteriza por el uso de uno o varios aditivos orgánicos a una mezcla de reacción que se hace cristalizar mediante calentamiento.</p>			

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AM	Armenia	GB	Reino Unido	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	México
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Níger
BB	Barbados	GR	Grecia	NL	Paises Bajos
BE	Bélgica	HU	Hungría	NO	Noruega
BF	Burkina Faso	IE	Irlanda	NZ	Nueva Zelanda
BG	Bulgaria	IT	Italia	PL	Polonia
BJ	Benín	JP	Japón	PT	Portugal
BR	Brasil	KE	Kenya	RO	Rumania
BY	Belarús	KG	Kirguistán	RU	Federación Rusa
CA	Canadá	KP	República Popular	SD	Sudán
CF	República Centroafricana		Democrática de Corea	SE	Suecia
CG	Congo	KR	República de Corea	SG	Singapur
CH	Suiza	KZ	Kazajstán	SI	Eslovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Eslovaquia
CM	Camerún	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LR	Liberia	SZ	Swazilandia
CS	Checoslovaquia	LT	Lituania	TD	Chad
CZ	República Checa	LU	Luxemburgo	TC	Togo
DE	Alemania	LV	Letonia	TJ	Tayikistán
DK	Dinamarca	MC	Mónaco	TT	Trinidad y Tabago
EE	Estonia	MD	República de Moldova	UA	Ucrania
ES	España	MG	Madagascar	UG	Uganda
FI	Finlandia	ML	Mali	US	Estados Unidos de América
FR	Francia	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistán
GA	Gabón	MR	Mauritania	VN	Viet Nam

Zeolita ITQ-1**Campo de la Técnica****Materiales cristalinos microporosos.****Antecedentes**

5 Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 , (donde T representa átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B, Ga,...) que comparten todos sus vértices dando lugar a una
10 estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes
15 orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o
25 varias sustancias orgánicas. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos postsíntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de
30 su método de obtención.

Por otro lado, una zeolita se caracteriza además por su estructura cristalina, que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas se diferencian entre sí
35 por su rango de composición química más su patrón de difracción

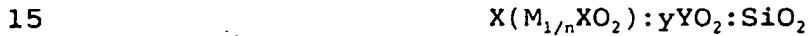
de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales.

5

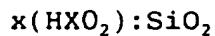
Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado ITQ-1, a su método de obtención y a sus aplicaciones.

10 Tal material se caracteriza por su composición química y por su patrón de difracción de rayos X. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-1 puede representarse mediante la fórmula empírica



en la cual x posee un valor inferior a 0,02, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H⁺ o un catión inorgánico de carga +n; X es 20 un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V). Cuando x=0 e y=0 el material puede ser descrito como una nueva forma polimórfica de la sílice (SiO₂) caracterizada por su carácter microporoso. En 25 una forma preferida de la de la presente invención, ITQ-1 tiene la composición, en estado calcinado y anhidro



30 donde X es un elemento trivalente y x posee un valor inferior a 0.02 y puede ser igual a cero, en cuyo caso el material puede ser descrito mediante la fórmula SiO₂. Es posible, sin embargo, en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red 35 cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos Si-OH

(silanoles). Estos defectos no han sido incluidos en las fórmulas empíricas anteriores.

El patrón de difracción de rayos X de ITQ-1 tal y como se sintetiza obtenido por el método de polvo utilizando una rendija variable de divergencia (area irradiada constante) se caracteriza por las siguientes valores de espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀):

10

Tabla I

	d (Å)	I/I ₀ (%)
15	26,8	25
	13,5	40
	12,1	20
	11,1	10
	9,17	10
	7,33	5
20	6,85	10
	6,31	5
	5,98	20
	5,62	15
	5,49	10
	4,64	50
25	4,55	60
	4,42	35
	4,11	20
	3,94	100
	3,84	45
	3,75	20
30	3,55	40
	3,41	90
	3,31	65
	3,09	20
	3,05	20

2,92	5
2,82	15
2,69	10
2,62	5

5

Tal patrón de difracción se representa en la Figura 1 (radiación Ku del Cu). Las posiciones e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material (el patrón representado en la Tabla I y la Figura 10 1 se refiere al material cuya red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio, SiO_2 , y sintetizado usando un catión de amonio cuaternario como agente director de estructura). Además, la calcinación da lugar a cambios significativos en el patrón de difracción de rayos X, por lo que en la Tabla II y la figura 2 15 se representa el patrón de difracción de ITQ-1 calcinada de composición SiO_2 .

Tabla II

	$d(\text{\AA})$	$I/I_o(\%)$
20	25,4	5
	12,2	100
	11,0	70
	8,80	60
	6,84	10
25	6,16	55
	5,95	25
	5,53	25
	5,23	5
	4,93	5
30	4,65	10
	4,38	20
	4,09	30
	4,03	35
	3,88	50

	3,74	30
	3,55	30
	3,41	100
	3,28	30
5	3,19	20
	3,11	15
	2,81	10
	2,75	6
	2,67	15
10	2,56	5

Tal patrón de difracción de rayos X es muy similar a los de las zeolitas llamadas PSH-3 (Eur. Pat. 64205), MCM-22 (US Pat. 4954325 y US Pat. 5173281), MCM-49 (WO 92/22498), SSZ-25 (Eur. 15 Pat. 231860) y ERB-1 (Eur. Pat. 293032), lo que sugiere cierto parecido estructural o incluso isomorfismo de todos los materiales mencionados. Sin embargo, la composición química de ITQ-1, caracterizada por una alta relación (Si+Y)/X (donde Y es un elemento tetravalente diferente del Si y X el elemento 20 trivalente de la red cristalina) distingue el material de la presente invención de los otros materiales mencionados y proporciona sus características fisicoquímicas especiales. Así, ITQ-1 se caracteriza por poseer una relación (Si+Y)/X superior a 50 pudiendo presentarse incluso como una forma polimórfica de 25 la silice. En cambio, para los demás materiales mencionados no se encuentran ejemplos en la literatura científica o de patentes de síntesis con relaciones Si/X superiores a 50, estando esta relación usualmente en el rango 10-40.

La presente invención se refiere también al método de 30 preparación de ITQ-1. Este comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂ (como, por ejemplo, tetraetilortosilicato, silice soloidal, silice amorfa), un catión orgánico en forma de hidróxido, 35 preferentemente hidróxido de N,N,N trimetil-1-adamantamonio

(C₁₃H₂₄NOH, I) o hidróxido de N,N,N trimetil-2-adamantamonio (C₁₃H₂₄NOH, II) y agua. En la mezcla de reacción es posible añadir ventajosamente aminas primarias o secundarias, como por ejemplo hexametilenimina (C₆H₁₂NH, III), ciclohexilamina (C₆H₁₁NH₂),

5 ciclopentilamina (C₅H₉NH₂), cicloheptilamina (C₇H₁₃NH₂), heptametilenimina (C₇H₁₄NH), homopiperazina (C₅H₁₀(NH)₂) o mezclas de ellas. La relación aminas/(amonio cuaternario) (donde amonio cuaternario es cualquiera de los isómeros I ó II ó a mezclas de ambos) está comprendida en el rango 0 a 20, preferiblemente en

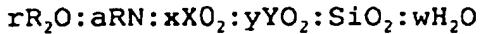
10 el rango 0 a 10, más preferiblemente en el rango 0 a 5. Adicionalmente, cuando se utiliza una proporción de amina que permite alcanzar alcalinidades suficientemente altas, los cationes N,N,N-trimetil-1-adamantamonio y N,N,N-trimetil-2-adamantamonio pueden ser utilizados, total o

15 parcialmente, en forma de una sal diferente al hidróxido, por ejemplo en forma de haluro.

Opcionalmente es posible adicionar una fuente de otro elemento tetravalente Y y/o trivalente X, preferentemente Ti o Al. La adición de este elemento puede realizarse anteriormente

20 al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento. En ocasiones puede ser conveniente además introducir en algún momento de la preparación cristales de ITQ-1 (hasta un 15% en peso respecto del conjunto de óxidos inorgánicos, preferiblemente hasta un 10% en peso)

25 como promotores de la cristalización (sembrado). La composición de la mezcla de reacción en forma de óxidos responde a la fórmula general



30

donde X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al; Y es uno o varios elementos tetravalentes; R es un catión orgánico, preferiblemente N,N,N-trimetil-1-adamantamonio o N,N,N-trimetil-2-adamantamonio; RN es una amina primaria o

35 secundaria, preferiblemente hexametilenimina, heptametilenimina,

homopiperazina, ciclopentilamina, ciclohexilamina o cicloheptilamina, preferentemente hexametilenimina; y los valores de r , a , x , y y w están en los rangos

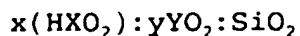
5 $r=0,05-0,25$, preferiblemente $0,1-0,2$
a/r=0-20, preferiblemente 0-5
x=0-0,033
y=0-0,05
w=4-100, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 25-50

10

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido y se seca. La posterior calcinación a temperaturas entre 400 y 650°C, 15 preferiblemente entre 450 y 600°C, produce la descomposición del catión orgánico (y aminas) ocluido en la zeolita y deja libres los canales zeolíticos.

Este método de síntesis de la zeolita ITQ-1 tiene la particularidad de que no se introducen en el medio de reacción 20 cationes alcalinos (excepto posibles impurezas contenidas en algún caso en los reactivos), a diferencia de lo que sucede en los métodos preparativos de PSH-3, MCM-22, MCM-49, SSZ-25 y ERB-1 descritos en las patentes citadas anteriormente. Esto tiene como consecuencia que el catión orgánico R es el único 25 catión que compensa cargas de red cuando la zeolita contiene un elemento trivalente en su red cristalina. Por tanto, una simple calcinación para descomponer el catión orgánico deja a la zeolita en forma ácida, sin necesidad de recurrir a procesos de intercambio catiónico. Además, la ausencia de cationes alcalinos 30 en la mezcla de reacción permite sintetizar el material conteniendo elementos como el Ti(IV), que no sería posible introducir en la red en presencia de estos cationes (ver, por ejemplo, M.A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, vol. 13, 82-87, 1993). El material una vez calcinado responde,

por tanto, a la fórmula general



5 en la cual x posee un valor inferior a 0,02, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, pudiendo ser asimismo igual a cero; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4.

10 Ejemplos

Ejemplo 1:

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-1 puramente silicea, utilizando N,N,N-trimetil-1-adamantamonio como agente 15 orgánico director de estructura.

A 5,970g de agua se le añaden 1 0,44g de una disolución 0,5M de hidróxido de N,N,N trimetil-1-adamantamonio. A continuación se añaden 1,22g de sílice (Aerosil 200, Degussa) a la vez que se agita la mezcla. Esta se calienta a 150°C con 20 agitación de 60rpm durante 14 días en un autoclave de acero recubierto interiormente de PTFE. Tras enfriar el reactor, se filtra y se lava el sólido con agua destilada. El producto blanco obtenido se seca a 100°C. Dicho producto (1,36g) presenta un patrón de difracción de rayos X esencialmente coincidente con 25 el recogido en la Tabla I y Figura 1. Después de calcinar a 540°C durante 2 horas el patrón de difracción de rayos X coincide con el recogido en la Tabla II y Figura 2. El análisis químico del material calcinado por espectroscopía de absorción atómica revela, dentro de los límites de detección de la técnica 30 y el error experimental, que el producto obtenido es sílice (SiO_2). Medidas de adsorción de N_2 indican un área superficial de 264m²/g (método B.E.T.) y un volumen de microporo de 0,08cc/g.

35 Ejemplo 2:

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-1 conteniendo silicio y aluminio en su composición, utilizando el mismo compuesto orgánico director de estructura que en el ejemplo 1.

Se disuelven 0,006g de Al metálico en 47,249g de agua y 57,035g 5 de una disolución 0,52M de hidróxido de N,N,N,-1-trimetiladamantamonio. Posteriormente se añade 7,18g de SiO₂ (Aerosil 200, Degussa) y se agita. La cristalización se lleva a cabo a 150°C con agitación (60rpm). A los 21 días se obtiene ITQ-1 de alta cristalinidad y una relación molar Si/Al=464.

10

Ejemplo 3:

Este ejemplo ilustra el uso ventajoso de aminas en el medio de síntesis de ITQ-1 puramente silicea.

A 22,965g de agua se le añaden 45,785g de una disolución 15 0,44M de hidróxido de N,N,N-1 -trimetiladamantamonio y 2,500g de hexametilenimina. A continuación se añaden 4,88g de silice (Aerosil 200, Degussa) a la vez que se agita la mezcla. Esta se calienta a 150°C con agitación (60rpm) durante 9 días. El producto blanco obtenido presenta el patrón de difracción de la 20 Figura 1, y una mejor definición de picos mejor que la muestra del ejemplo 1. Despues de calcinar a 540°C durante 2 horas el producto presenta el patrón de difracción de la Figura 2, y una mejor definición de los picos que la muestra calcinada del ejemplo 1. El análisis químico del material calcinado mediante 25 espectroscopia de absorción atómica revela, dentro de los límites de detección de la técnica y el error experimental, que el producto obtenido es sílice (SiO₂). Medidas de adsorción de N₂ indican un área superficial de 409m²/g (método B.E.T.) y un volumen de microporo de 0,15cc/g. El uso de una mezcla de catión 30 amonio cuaternario amina permite, por tanto, acortar el tiempo de síntesis y obtener un material con mayor cristalinidad, mejor estabilidad al calcinar y mejores características de adsorción.

Ejemplo 4:

10

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-1 con alto contenido en Al.

Se mezclan 28,57g de una disolución 0,88M de hidróxido de N,N,N-1-trimetiladamantamonio con 0,1148g de alúmina (Pural SB) 5 y 36,27g de agua, y se agita durante 4h. Se añade entonces 12,66g de sílice coloidal (Ludox AS-40) y se agita durante 2h. La mezcla se hace cristalizar a 150°C con agitación (60rpm). A los 28 días se obtiene un producto sólido con un patrón esencialmente coincidente al de la Figura 1.

10

Ejemplo 5:

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-1 con alto contenido en Al utilizando una mezcla de catión amonio cuaternario y amina.

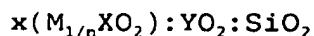
15 Se mezclan 51,10g de una disolución 0,46M de hidróxido de N,N,N-1-trimetiladamantamonio con 0,108g de alúmina (Pural SB), 2,91g de hexametilenimina y 9,082g de agua, y se agita durante 4h. Se añade entonces 11,80g de sílice coloidal (Ludox AS-40) 20 y se agita durante 2h. La mezcla se hace cristalizar a 150°C con agitación (60rpm). A los 11 días se obtiene un producto sólido con un patrón esencialmente coincidente al de la Figura 1. Análisis químico del sólido revela una relación molar Si/Al=61,7.

25

REIVINDICACIONES

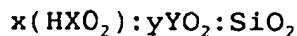
1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con un patrón de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I (Figura 1) y 11 (Figura 2) para el material tal y como se sintetiza y después de calcinación, respectivamente y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica

10



en la cual x posee un valor inferior a 0,02, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V).

20 2. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



25

en la cual X es un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr,...), Y es un elemento tetravalente diferente del Si (Ti, Ge, V,...), x posee un valor inferior a 0,02, pudiendo ser igual a cero, y posee un valor inferior a 0,04, pudiendo ser asimismo igual cero, y donde el catión H^+ puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalente.

3. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que 35 contiene una fuente de SiO_2 , hidróxido de un catión orgánico R^+

(preferentemente N,N,N trimetil-1-adamantamonio o N,N,N trimetil-2-adamantamonio o mezclas de ambos), una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a 5 calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

10

 $X_2O_3/SiO_2=0-0,033$ $ROH/SiO_2=0,1-0,5$, preferiblemente 0,2-0,4 $YO_2/SiO_2=0-0,05$ $H_2O/SiO_2=4-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 25-50.

15

4. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, hidróxido de un catión orgánico R⁺ (preferentemente N,N,N trimetil-1-adamantamonio o N,N,N trimetil-2-adamantamonio, o mezclas de ambos), una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una 25 composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

 $X_2O_3/SiO_2=0-0,03$ $ROH/SiO_2=0,1-0,5$, preferiblemente 0,2-0,4 $H_2O/SiO_2=4-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 25-50.

5. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, hidróxido de un catión orgánico R⁺ 35 (preferentemente N,N,N trimetil-1-adamantamonio o N,N,N

13

trimetil-2-adamantamonio, o mezclas de ambos), una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180-°C, hasta conseguir 5 su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

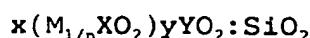
$\text{ROH/SiO}_2=0,1-0,5$, preferiblemente 0,2-0,4

10 $\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0,05$

$\text{H}_2\text{O/SiO}_2=4-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 25-50.

6. Un método de síntesis de un material cristalino microporoso de acuerdo con las reivindicaciones 3, 4 y 5, en el 15 que a la mezcla de reacción se le añade una amina RN primaria o secundaria (preferiblemente hexametilenimina, heptametilenimina, homopiperazina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina o mezclas de ellas), en una relación RN/R+ comprendida en el rango 0-20, preferiblemente 0-5, y en el que 20 el catión amonio cuaternario R+ (preferentemente N,N,N-1-trimetiladamantamonio o N,N,N-2-trimetiladamantamonio, o mezclas de ambos) puede añadirse como hidróxido o como otra sal (preferentemente haluro) o como mezclas de ambos.

25 7.- Un método de síntesis de un material cristalino microporoso de acuerdo con la reivindicación 6 y anteriores, en el que tal material cristalino posee un patrón de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I y 11 para el material tal y como se sintetiza y después 30 de calcinación, respectivamente, y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual x posee un valor inferior a 0,1, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por 5 ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V).

8. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1, 2 y 7 según el procedimiento de las 10 reivindicaciones 3, 4, 5, y 6 donde a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino (preferentemente con las características del material de las reivindicaciones 1, 2 y 7) como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida en el rango 0,01 a 15% en peso con respecto al total 15 de sílice añadida, preferentemente 0,05 a 5%.

9. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1, 2 y 7 según el procedimiento de las reivindicaciones 3, 4, 5, 6 y 8 donde la mezcla de reacción está 20 esencialmente libre de cationes alcalinos, siendo la única limitación a esta condición el posible contenido en impurezas alcalinas de los reactivos empleados.

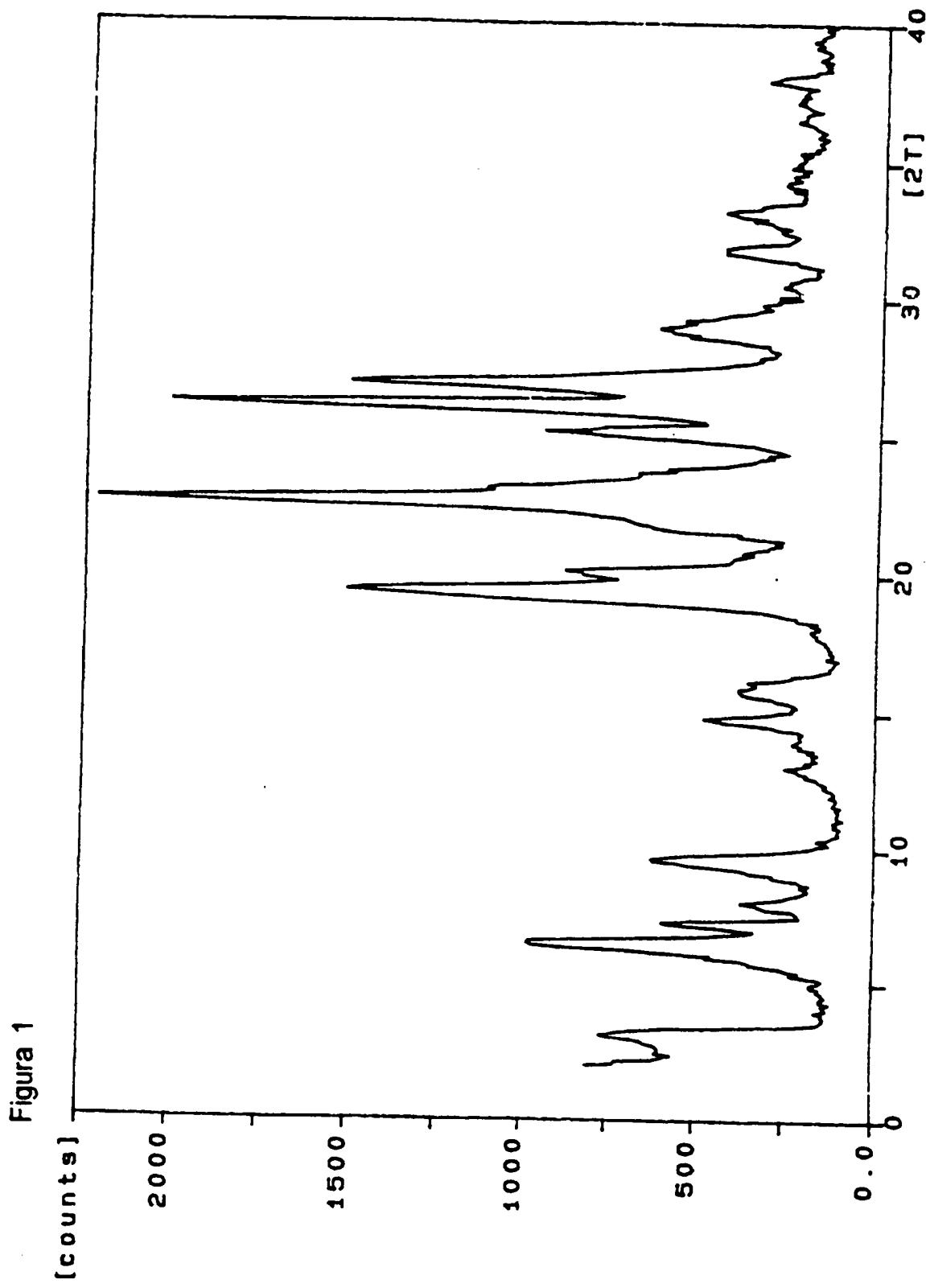
10. Un método para sintetizar la zeolita de las 25 reivindicaciones 1, 2 y 7 según el procedimiento de las reivindicaciones 3, 4, 5, 6 y 8, donde se introduce una fuente de un elemento tetravalente distinto al Si o de un elemento trivalente en una etapa intermedia durante el calentamiento de la mezcla de reacción

30

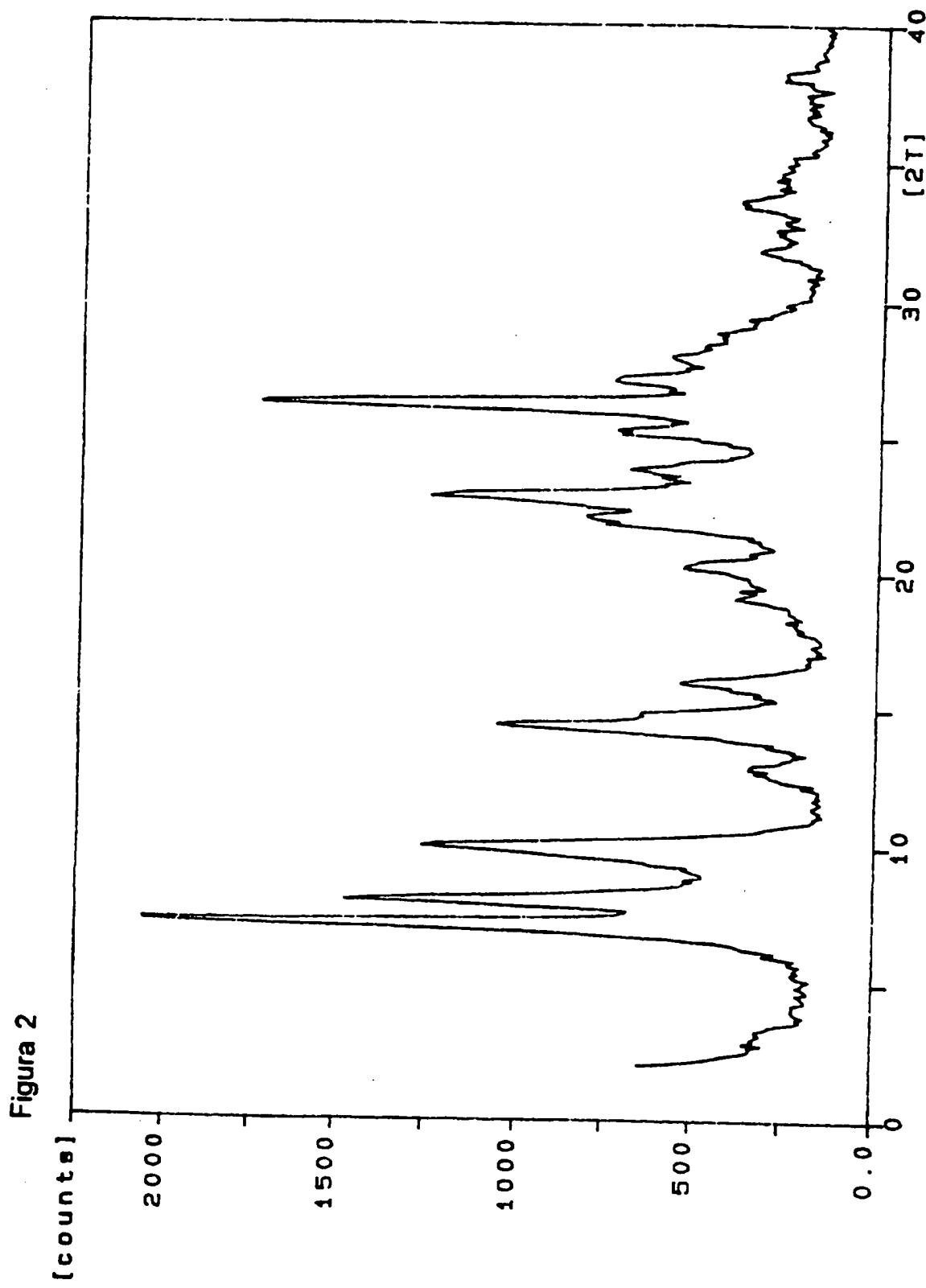
11. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1, 2 y 7 en procesos de separación de hidrocarburos y como catalizador en procesos de craqueo, hidrocraqueo, hidrocraqueo suave, isomerización de olefinas (por 35 ejemplo, isomerización de buteno a isobuteno y de penteno a

isopenteno) y en procesos de oxidación catalítica selectiva utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos (como, por ejemplo, hidroxilación de aromáticos, epoxidación de olefinas, oxidación de alkanos y alcoholes, amoximación de cetonas, 5 oxidación de sulfuros y sulfóxidos orgánicos).

1/2



2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 96/00218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6 : C01B37/02, 39/48, B01J29/04, 29/70, 29/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 : C01B, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 231860 A (CHEVRON RESEARCH CO) 12 August 1987 (12.08.87) pages 2-9	1,3,4,7,8,11
A	EP 123060 A (EL DUPONT DE NEMOURS) 31 October 1984 (31.10.84) pages 14-19	1-3,7,9
A	FR 2674517 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 02 October 1992 (02.10.92) the whole document	1,3,5,7,8
P,A	WO 9629284 A (CHEVRON U.S.A. INC) 26 September 1996 (26.09.96) pages 14-20	1,3,6-8,11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 1997 (27.02.97)

Date of mailing of the international search report

10 March 1997 (10.03.97)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No	
PCT/ES 96/00218	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0231860 A	12-08-87	AU 592616 B AU 6805987 A CA 1283648 A DE 3787382 D DE 3787382 T JP 1877134 C JP 6002578 B JP 62202814 A US 4826667 A US 5149894 A US 5202014 A	18-01-90 30-07-87 30-04-91 21-10-93 28-04-94 07-10-94 12-01-94 07-09-87 02-05-89 22-09-92 13-04-93
EP 0123060 A	31-10-84	AU 2508384 A CA 1230216 A DE 3467147 A JP 59164617 A	06-09-84 15-12-87 10-12-87 17-09-84
FR 2674517 A	02-10-92	EP 0473509 A JP 6340416 A US 5246688 A	04-03-92 13-12-94 21-09-93
WO 9629284 A	26-09-96	AU 2549295 A	08-10-96

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 96/00218

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁶ C01B37/02, 39/48, B01J29/04, 29/70, 29/89

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁶ C01B, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de los pasajes relevantes	Nº de las reivindicaciones a que se refieren
A	EP 231860 A (CHEVRON RESEARCH CO) 12.08.87 Páginas 2-9	1,3,4,7,8,11
A	EP 123060 A (EL DUPONT DE NEMOURS) 31.10.84 Páginas 14-19	1-3,7,9
A	FR 2674517 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 02.10.92 Todo el documento	1,3,5,7,8
P,A	WO 9629284 A (CHEVRON U.S.A. INC) 26.09.96 Páginas 14-20	1,3,6-8,11

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familia de patentes se indican en anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" documento anterior publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento sinaladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"Z" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

27 Febrero 1997 (27.02.97)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

10 Marzo 1997 (10.03.97)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España
nº de fax +34 1 3495304

Funcionario autorizado

M^a PAZ CORRAL MARTINEZ
nº de teléfono +34 1 3495385

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información sobre miembros de la familia de patentes

Solicitud Internacional N°

PCT/ES 96/00218

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 0231860 A	12-08-87	AU 592616 B AU 6805987 A CA 1283648 A DE 3787382 D DE 3787382 T JP 1877134 C JP 6002578 B JP 62202814 A US 4826667 A US 5149894 A US 5202014 A	18-01-90 30-07-87 30-04-91 21-10-93 28-04-94 07-10-94 12-01-94 07-09-87 02-05-89 22-09-92 13-04-93
EP 0123060 A	31-10-84	AU 2508384 A CA 1230216 A DE 3467147 A JP 59164617 A	06-09-84 15-12-87 10-12-87 17-09-84
FR 2674517 A	02-10-92	EP 0473509 A JP 6340416 A US 5246688 A	04-03-92 13-12-94 21-09-93
WO 9629284 A	26-09-96	AU 2549295 A	08-10-96